



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08G 63/80, B29B 13/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/17122 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. August 1994 (04.08.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH94/00006 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Januar 1994 (11.01.94) (30) Prioritätsdaten: 179/93-5 21. Januar 1993 (21.01.93) CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BUEHLER AG [CH/CH]; CH-9240 Uzwil (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RUF, Arthur [CH/CH]; Zimikerriet 8, CH-8603 Schwerzenbach (CH). BOLLER, Edwin [CH/CH]; Ochsenweidstrasse 4, CH-9240 Uzwil (CH). (74) Gemeinsamer Vertreter: BUEHLER AG; Patentabteilung, CH-9240 Uzwil (CH).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: POLYESTER MATERIAL CONTINUOUS CRYSTALLISATION AND POLYCONDENSATION PROCESS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM KONTINUIERLICHEN KRISTALLISIEREN UND POLYKONDENSIEREN VON POLYESTERMATERIAL (57) Abstract <p>A process is disclosed for continuously crystallizing and polycondensating polyester material. The object of the invention is to avoid oxidative damages to the polyester material during the SSP treatment and at the same time to multiply the possibilities of application of polycondensation in the solid phase. For that purpose, the crystallized and polycondensed polyester material according to a per se known process is cooled by approximately 5 °C after going through the preheater and before entering the reactor.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Kristallisieren und Polykondensieren von Polyestermaterial. Die Aufgabe besteht darin, oxidative Schädigungen des Polyestermaterials während der SSP-Behandlung zu vermeiden und gleichzeitig die Anwendungsvarianz der Polykondensation in fester Phase zu erhöhen. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass, bei an sich bekannter Kristallisation und Polykondensation, das Polyestermaterial nach dem Passieren des Vorerhitzers und vor Eintritt in den Reaktor einer Zwischenkühlung um ca. 5 °C ausgesetzt wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Beschreibung

Verfahren zum kontinuierlichen Kristallisieren und Polykondensieren von Polyestermaterial

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Kristallisieren und Polykondensieren von Polyestermaterial nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 bzw. 2.

Es ist hinlänglich bekannt, Polyester-, bzw. Polyamidmaterial in zwei Verfahrensabschnitten kontinuierlich zu kristallisieren und nachfolgend in fester Phase zu polykondensieren. In einem stationären Betrieb erfolgt zunächst eine ein- und/oder zweistufige Kristallisation bei Temperaturen von 120 °C bis 190 °C und Verweilzeiten von bis zu mehreren Stunden. Zur Vermeidung von Verklebungen lehrt die EP-A-379 684 als besonders vorteilhafte Anordnung die Führung des Materials durch hintereinander geschaltete Wirbelbetten. Das einen weitgehend einheitlichen Kristallinitätsgrad aufweisende Material wird anschliessend in einem Vorerhitzer erhitzt, getrocknet und teilweise polymerisiert, wobei die erforderliche Temperatur oberhalb der Oxidationstemperatur des Materials liegt. Von daher findet dieser Vorgang in einer Schutzgasatmosphäre statt. Das vorkristallisierte Material muss vor dem Eintritt in den Reaktor auf ca. 200 °C bis 225 °C im Kern erhitzt und getrocknet werden. Die Verweilzeit im Reaktor beträgt wiederum mehrere Stunden. Hierbei werden Oberflächentemperaturen bis ca. 230 °C erreicht, was bereits oberhalb des Schmelzpunktes liegt, vgl. z. B. EP-B-85 643. Dies wiederum führt zu Klebrigkeitserscheinungen und Agglomeration des Materials bei der thermischen Festphasenbehandlung.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, unter Vermeidung der aufgezeigten Nachteile des Standes der Technik ein Verfahren zum kontinuierlichen Kristallisieren und Polykondensieren von Polyestermaterial so auszubilden, dass Verkle-

bungen des Polyestermaterials infolge exothermer Abläufe vermieden werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass in einer an sich bekannten Verfahrensführung, wie sie z. B. in der EP-A-379 684 offenbart wird, nach dem Austritt des Materials aus dem Vorerhitzer und vor dem Eintritt in den Reaktor das Material einer Zwischenkühlung unterworfen wird. Bei einer solchen Verfahrensführung mit stationärem Gleichgewicht wird das Material im Vorerhitzer von einer Ausgangstemperatur von beispielsweise 120-190 °C auf ca. 220 °C im heissen Gasstrom erhitzt und in einer ca. dreistündigen Verweildauer vollständig durchgewärmt. Hierbei wird ein Kristallinitätsgrad von ca. 50 % erreicht. Beim Übertritt des Materials in den Reaktor und weiterer Durchströmung mit heissem Gas führen bei der bekannten Verfahrensführung exotherme Vorgänge im dichtgepackten Materialstrom zu Verklebungen des Materials.

Es wurde nun gefunden, dass diese Nachteile durch eine Zwischenkühlung des Materials vermeidbar sind. Die Abkühlung erfolgt, in Abhängigkeit vom verwendeten Polyestermaterial um ca. 5 °C gegenüber der erreichten Endtemperatur im Vorerhitzer, um ein Erreichen oder gar Überschreiten einer kritischen Oberflächentemperatur (Beginn des Aufschmelzens) zu verhindern.

Die Verweilzeit im Reaktor beträgt in bekannter Weise 7-15 Stunden. Erreicht wird ein Kristallinitätsgrad von etwa 53 %. Anschliessend folgt eine übliche Kühlung des Materials, um die Lagerfähigkeit zu gewährleisten.

Eine solch einfache Verfahrensweise war aus dem Stand der Technik nicht folgerbar, wurde doch vielmehr eine eingeschränkte Verfahrensweise und eine mögliche, oxidative Schädigung bewusst in Kauf genommen (DE-AS 25 58 730,

DE-OS 26 42 102) oder es wurden zusätzliche Verfahrensschritte und Substanzen vorgeschlagen (z. B. US-PS 4 130 551, DE-OS 21 24 203).

Des weiteren ermöglicht die erfindungsgemässe Verfahrensführung eine höhere Anwendungsvarianz und einen erhöhten Durchsatz an Gas und Polyestermaterial. Materialwechsel und Prozessänderung einer SSP-Anlage können wesentlich vereinfacht werden.

In einer Ausgestaltung der Erfindung wird anstelle einer Zwischenkühlung im Gasstrom der Materialdurchsatz als Regelgrösse zur Vermeidung des Aufschmelzbeginns des Polyestergranulats verwendet. Dabei wird nach dem Vorerhitzen im Reaktor mit Materialüberschuss gefahren, was einen kontrollierten Temperaturgradienten ergibt. Materialüberschuss ist erfindungsgemäss im Sinne eines spezifischen Wärmestroms zu verstehen, abgeleitet von der notwendigen spezifischen Leistung gemäss

$$\dot{m}_S \cdot \bar{c}_{pS} > \dot{m}_G \cdot \bar{c}_{pG}$$

wobei

\dot{m}_S Massestrom Granulat

\bar{c}_{pS} spezifische Wärmeleitfähigkeit Granulat

\dot{m}_G Massestrom Gas

\bar{c}_{pG} spezifische Wärmeleitfähigkeit

bedeuten.

Dieser Variante der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, dass ein Gasüberschuss eher eine Verschlechterung des Temperaturprofils bewirkt.

Eine solche Lösung ist dem bekannten Stand der Technik nicht zu entnehmen. Sie liegt die DE-AS 25 29 290 ein Gewichtsverhältnis Gasstrom (Stickstoff) zu Granulat von 2 : 1 zugrunde,

d.h. ein deutlicher Gasüberschuss. Gemäss EP-B-310 968 kann bei einer Kristallisation anhand der Materialtemperatur die Entnahmegeschwindigkeit des Granulats geregelt werden. Daraus ist jedoch nicht ableitbar, wie mit dem Massestrom selbst ein Beginn des Anschmelzens vermieden werden kann.

In der nicht vorveröffentlichten schweizerischen Patentanmeldung Nr. 02 516/92-0 der Anmelderin wird ebenso vermerkt, dass Regelungen über die Temperatur relativ träge sind und eine Regelung über die Verweilzeit des Materials im Reaktor und/oder der Vorheizzone möglich ist. D.h. Beeinflussung durch die auszutragende Materialmenge pro Zeiteinheit.

Neben dem vorgenannten ist in einer anderen Ausgestaltung der Erfindung auch eine Verfahrensführung mit instationärer Fahrweise möglich. Hierzu erfolgt die Vorerhitzung des Materials in an sich bekannter Weise in wenigen Minuten in einem Gasstrom von hoher Temperatur, wobei jedoch keine totale Durchwärmung eintreten darf. Erreicht wird ein Kristallinitätsgrad von ca. 45 %.

Die weiterführende Behandlung im Reaktor mit nachfolgender Kühlung lässt wiederum einen Kristallinitätsgrad von ca. 53 % erreichen, jedoch bei höherer Exothermie.

Das erfindungsgemässe Verfahren soll nachstehend an Hand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben werden.

Beispiel 1

In einer Anordnung gemäss EP-A-379 684, bestehend aus zwei hintereinander geschalteten Wirbelbetten, wird das Polyester-material in einem Fluidisiergasstrom, beispielsweise Luft, erhitzt. Das erste Wirbelbett ist ein sprudelndes Wirbelbett mit Mischcharakteristik, in dem das Material bei einer mittleren Verweildauer von max. 60 Minuten auf ca. 160 °C erwärmt wird. Dem folgt als zweites Wirbelbett ein Fliessbett mit

Kolbenströmungscharakteristik, mit einer Erwärmung auf ca. 170 °C, bei einer Mindestverweildauer von 2-25 Minuten. Damit ist eine störungsfreie und vollständige Kristallisation selbst von klebrigem Material gewährleistet, es wird ein agglomeratfreies Granulat von einheitlichem Kristallisationsgrad erhalten.

Nach dem Kristallisationsvorgang wird das Polyestermaterial in einen Vorerhitzer eines SSP-Reaktors eingebracht und in einem Zeitraum von ca. drei Stunden auf eine Temperatur von ca. 215 °C, max. 230 °C mittels eines heissen Inertgasstroms (z.B. Stickstoff) erhitzt. Nach dem Passieren der Vorheizzone wird das Polyestermaterial von durchschnittlich erreichten 217 °C auf ca. 210 °C zwischengekühlt, um eine Überhitzung (Überschreitung des Schmelzpunktes) des Materials im nachfolgenden Reaktor zu vermeiden.

Im Reaktor, beschrieben z. B. in der EP-A-379 684, erfolgt eine Nachkondensation des Materials in fester Phase bei einer Temperatur von weniger als 217 °C und einer Verweildauer von 7-10 Stunden. Nachfolgend wird das fertige Granulat auf eine Temperatur von weniger als 60 °C gekühlt, um dessen Lagerfähigkeit zu sichern.

Beispiel 2

Nach einer Kristallisation gemäss Beispiel 1 erfolgt wiederum eine Erhitzung des Polyestermaterials in der Vorheizzone des Reaktors. Zur Vermeidung des Anschmelzbegins wird jedoch bei Erreichen einer Temperatur von ca. 215°C mit einem Materialüberschuss gefahren. Der Materialdurchsatz wird so eingestellt, dass 218°C nicht überschritten werden und ein Verkleben des Granulats unterbleibt.

Generell erfolgt eine Temperaturmessung im Prozess, ein Vergleich der gewonnenen Daten mit einem Simulationsmodell, ist möglich.

Patentansprüche

1. Verfahren zum kontinuierlichen Kristallisieren und Festphasen-Polykondensieren von Polyestermaterial durch Kristallisieren des Ausgangsmaterials, nachfolgender Vorheizung des vorkristallisierten Materials und Polykondensation bei ca. 205 °C bis 230 °C in fester Phase sowie anschliessender Abkühlung, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyestermaterial nach dem Passieren des Vorerhitzers, vor dem Eintritt in den Reaktor einer Zwischenkühlung ausgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenkühlung in Abhängigkeit vom Polyestermaterial auf eine Temperatur unterhalb einer kritischen Oberflächentemperatur (Aufschmelzbeginn) des Polyestermaterials erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyestermaterial gegenüber der Vorerhitzertemperatur vorzugsweise um mindestens 5 °C abgekühlt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorerhitzen des Polyestermaterials durch eine instationäre Kurzzeitevorerhitzung von nur wenigen Minuten Dauer und bei einer genügend hohen Temperatur erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CH 94/00006

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C08G63/80 B29B13/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C08G B29B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 008 523 (GLANZSTOFF AG) 23 January 1970 see claims 1-10 ---	1-4
A	EP,A,0 091 566 (KARL FISCHER INDUSTRIEANLAGEN GMBH) 19 October 1983 see claims 1-12 ---	1-4
A	EP,A,0 379 684 (BÜHLER AG) 1 August 1990 cited in the application see claims 1-10 ---	1-4
A	US,A,4 161 578 (HERRON) 17 July 1979 see claims 1-8 ---	1-4
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 April 1994

Date of mailing of the international search report

28. 04. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CH 94/00006

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP,A,0 085 643 (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 10 August 1983 cited in the application see claims 1-5</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/CH 94/00006

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
FR-A-2008523	23-01-70	AT-A, B	307743	15-04-73
		BE-A-	732266	01-10-69
		CH-A-	521411	15-04-72
		DE-A-	1770410	09-03-72
		GB-A-	1262941	09-02-72
		LU-A-	58522	29-07-69
		NL-A-	6907328	18-11-69
		US-A-	3756990	04-09-73

EP-A-0091566	19-10-83	DE-A-	3213025	06-10-83
		JP-A-	58180527	22-10-83
		US-A-	4584366	22-04-86

EP-A-0379684	01-08-90	DE-D-	58906032	02-12-93
		JP-A-	2269119	02-11-90
		US-A-	5090134	25-02-92
		US-A-	5119570	09-06-92

US-A-4161578	17-07-79	DE-A, C	2918675	15-11-79
		FR-A, B	2425455	07-12-79
		GB-A, B	2022109	12-12-79
		JP-A-	54149792	24-11-79

EP-A-0085643	10-08-83	US-A-	4374975	22-02-83
		CA-A-	1197040	19-11-85
		JP-A-	58134118	10-08-83

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C08G63/80 B29B13/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C08G B29B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 008 523 (GLANZSTOFF AG) 23. Januar 1970 siehe Ansprüche 1-10 ---	1-4
A	EP,A,0 091 566 (KARL FISCHER INDUSTRIEANLAGEN GMBH) 19. Oktober 1983 siehe Ansprüche 1-12 ---	1-4
A	EP,A,0 379 684 (BÜHLER AG) 1. August 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-10 ---	1-4
A	US,A,4 161 578 (HERRON) 17. Juli 1979 siehe Ansprüche 1-8 ---	1-4
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. April 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28. 04. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decocker, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 085 643 (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 10. August 1983 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-5 -----	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 94/00006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
FR-A-2008523	23-01-70	AT-A, B	307743	15-04-73
		BE-A-	732266	01-10-69
		CH-A-	521411	15-04-72
		DE-A-	1770410	09-03-72
		GB-A-	1262941	09-02-72
		LU-A-	58522	29-07-69
		NL-A-	6907328	18-11-69
		US-A-	3756990	04-09-73

EP-A-0091566	19-10-83	DE-A-	3213025	06-10-83
		JP-A-	58180527	22-10-83
		US-A-	4584366	22-04-86

EP-A-0379684	01-08-90	DE-D-	58906032	02-12-93
		JP-A-	2269119	02-11-90
		US-A-	5090134	25-02-92
		US-A-	5119570	09-06-92

US-A-4161578	17-07-79	DE-A, C	2918675	15-11-79
		FR-A, B	2425455	07-12-79
		GB-A, B	2022109	12-12-79
		JP-A-	54149792	24-11-79

EP-A-0085643	10-08-83	US-A-	4374975	22-02-83
		CA-A-	1197040	19-11-85
		JP-A-	58134118	10-08-83
